

氏 名	楊 埤
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	学 術
学位授与番号	博甲第5166号
学位授与の日付	平成27年 3月25日
学位授与の要件	環境生命科学研究科 環境科学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Degradation mechanism of biomass in subcritical water and applications of the remained solid char (亜臨界水中でのバイオマス分解動力学と処理後得られた固体残渣の利用)
論文審査委員	教授 木村幸敬 教授 加藤嘉英 准教授 島内寿徳 准教授 アズハ ウッディン

### 学位論文内容の要旨

Subcritical water treatment is an environmental friendly process for conversion of biomass to valuable chemical and bio-fuels. Because only water is employed all over the process, and the properties of high ion product and low relative dielectric content made subcritical water liquefy biomass effectively. Many researches have been done about subcritical water liquefaction of biomass to obtain valuable chemicals, however, the biomass degradation mechanism was still unclear and the remained solid char had not been paid much attention. Therefore, the degradation mechanism of biomass and applications of remained solid char (biodegradable foam, woody thin board and bio-fuel) were studied in this thesis.

The degradation mechanism of microcrystalline cellulose (MCC) was investigated at the temperature range from 205 to 300 °C. The degradation mechanism of MCC was combined with degradation of MCC surface at the temperature of 205 to 245 °C, destruction of glycosidic and hydrogen bonds at the temperature range from 245 °C to 275 °C and further degradation of MCC as well as generated oligomer and monomer at higher temperatures.

The solid char was employed to prepare biodegradable material of corn starch-solid char foam. The solid char derived from walnut shells treated at 200 °C for 15 min was employed to prepared corn starch-solid char foam by a compression molding method. It was found that replacement of 20% of corn starch by solid char did not prevent the formation of a foam plate. The flexural modulus, flexural strain and flexural stress of prepared foams could be comparable with those of commercial polystyrene foam, and the flexural modulus of prepared foam containing 20% of solid char was 1.7 times stronger than that of foamed polystyrene. These results suggested that the prepared corn starch-solid char foam was a potential material alternative to plastic based material.

The pure lignin and cellulose (model components of solid char) with water were used to prepare woody thin board, which served as a precursor of woody plastic composite. The prepared woody thin board showed high contact angles and low values of relative permittivity on the surface. The water repellency of woody thin board was affected by the quantity of lignin presented on the surface of woody thin board.

The fuel properties of solid char were characterized, as the solid char was a promising candidate of fossil fuel. The fuel properties of solid char were similar to those of commercial coal, indicating that solid char could directly be co-combusted with some of commercial coal.

The degradation mechanism of cellulose was clarified and the potential applications of solid char were studied in this study. The clarification of degradation mechanism for cellulose would provide a theoretic support to determine the optimum conditions for subcritical water liquefaction of biomass to gain liquid products or solid char. The potential applications of solid char would stimulate the novel applications of solid char and effective utilization of all the products obtained from subcritical water liquefaction of biomass.

## 論文審査結果の要旨

本論文は、地球上で量的に非常に多い資源と言えるバイオマスの有効利用を目指し、高温高圧の水（亜臨界水）を用いた木質バイオマス改質過程の反応動力学を解明することで抽出液および残渣の組成を制御すること、現在まであまり注目されていない残渣の有効利用について有効な方法を提案することを論述した価値ある学位論文であると評価する。まず、第1章では、木質バイオマスの現状と木質バイオマスの様々な改質法についての歴史的および原理的背景について総括し、亜臨界水による改質操作の原理的優位性を述べている。第2章では、木質バイオマスの主成分であるセルロースの分解動力学について、よくデザインされた昇温実験を用いることで可能にした詳細な実験に基づいた分解動力学の解析を、重量変化、結晶性、表面官能基変化、表面形態変化を測定することで実現した。セルロースは木質バイオマスを亜臨界水処理する過程で鍵となる成分であり、この分解過程が木質バイオマス全体の改質過程を表現する。よって本章の結果は、木質バイオマス処理に重要な知見を提示している。第3章では、現在まであまり着目されていない残渣をデンプン発泡体の組成の一部として利用することで、発泡体の機械的強度の向上を実現した。可食成分であるデンプンの一部をバイオマス由来の成分で代替できさらに品質が向上する本方法は、バイオマスの有効利用の可能性を提示している。第4章では、亜臨界水処理によって残渣の成分となるセルロースとリグニンについて、これら2成分の比率を変えて調製した板状成形物の表面特性について多くの手法を用いて解析している。成形物が形成される比率は限定される範囲があり、得られた成形物の表面が疎水性である場合にはリグニンが表面に配向していることを明らかにした。本結果は、亜臨界水処理バイオマスをプラスチック様表面素材として利用できる可能性を提示している。第5章では、主要成分の比率が異なる一般的な木質バイオマスを用いて、亜臨界水処理残渣の燃料特性について処理条件と成分比で整理できる結果を提示した。本結果は、保存可能で高エネルギーな燃料として処理バイオマスを利用できることを示している。第6章でこれらの結論を述べており、本論文は、熱望されているバイオマス活用の学問分野に多大に貢献するものであり、口頭発表の結果とともに博士号授与するに値する。